

固体酸を利用した β -カロテンの 吸収波長制御に関する理論的研究

¹九大先導研, ²静大院工

○廣澤展行¹, 塩田淑仁¹, 浅羽龍真², 河野芳海², 吉澤一成¹

Theoretical study on absorption wavelength control of β -carotene using solid acid.

○Nobuyuki Hiroswa¹, Yoshihito Shiota¹, Yoshiumi Kohno², Ryuma Asaba², Kazunari Yoshizawa²

¹IMCE Kyushu Univ.

²Grad. Sch. Eng., Shizuoka Univ.

【Abstract】 Since natural blue dyes easily fade after light irradiation, a non-toxic blue dye with light stability is required for the cosmetics and food industries. β -carotene has been reported a candidate compound to undergo a change in color induced by solid-acid-supported mesoporous silica. we carried out TD-DFT computations to elucidate a peak shift in the UV/Vis absorption spectra of β -carotene with solid acids.

Structural optimizations of β -carotene with solid acids were performed using the Gaussian09 program package at the CAM-B3LYP/6-31G* level of theory. To calculate UV-Vis spectra we performed time-dependent density functional (TDDFT) calculation of protonated β -carotene with trivalent solid acids. (Fig. 3.) DFT calculations indicate that protonation and solid acids play important roles of change in color of β -carotene.

【序】天然青色色素は光照射により容易に退色してしまうため、耐光性を有する青色色素が求められている。固体酸を担持したメソポーラスシリカに β -カロテン (**Fig.1**)を添加すると本来の黄色から青くなりかつ耐光性を有することが報告された。しかしながら、固体酸と β -カロテンの相互作用メカニズムは分かっていない。そこで、本研究では量子化学計算を用いて β -カロテンの吸収波長変化と固体酸の役割について解析を行った。

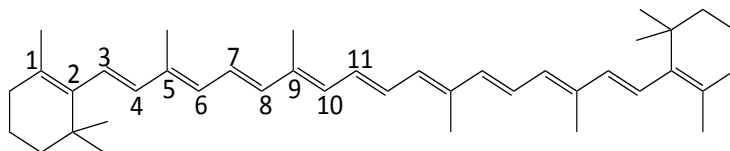


Fig. 1. Molecular structure and atom numbering of β -carotene.

【方法（実験・理論）】

計算プログラムにGaussian09、基底関数として6-31G*基底、汎関数としてCAM-B3LYP法[2]を用いて β -カロテンの構造最適化を行った。その後、固体酸と β -カロテンの相互作用から青色になる現象を理解するために、予備計算として**Fig.1**に示した β -カロテンの11か所をそれぞれプロトン化し、構造最適化した。その後、時間依存密度汎関数(TDDFT)法[3]を用いて吸収波長の計算を行った。次に実際のメソポーラスシリ

カに近い3価の元素 (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , B^{3+}) を含有したブレンステッド酸、ルイス酸モデル (Fig.2) を用いて同様の計算を行い、固体酸の効果調べた。最終的にプロトン化した β -カロテンに2つの固体酸モデルをそれぞれ付加し、同様の計算を行うことで実験により得られた吸収波長の長波長シフトを再現することができた。

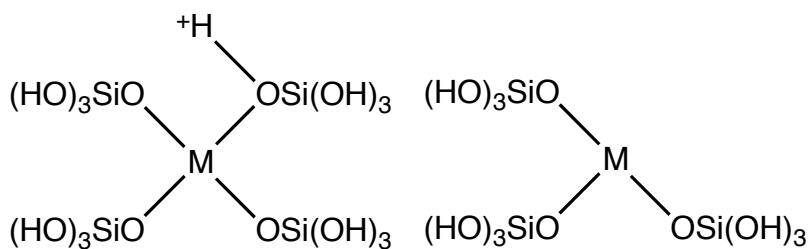


Fig. 2. Brønsted acid model (Model 1) and Lewis acid model (Model 2).

【結果・考察】 β -カロテンをプロトン化することで吸収波長が長波長側にシフトすることが明らかとなった。また計算結果より、1,3位をプロトン化した場合が非常に安定であり、得られた極大吸収波長はHOMO-LUMO遷移に対応していることがわかった。

一方、固体酸モデルを用いた場合では、ほとんど吸収波長がシフトせず、実験結果である300 nmの長波長シフトより大幅に小さい値となった。実験条件の固体酸濃度から複数のサイトが関与する場合についても計算を行った。これらの結果から複数酸点を持つ β -カロテンの場合でもほとんど吸収波長がシフトすることはなく、固体酸自体には吸収波長を大きく変化させる効果はないと結論づけた。

また、プロトン化した β -カロテンと固体酸モデルを組み合わせた計算も行った。プロトン化した β -カロテンを用いることで、吸収波長の長波長シフトを再現することができ、3価の元素の種類を変えることで吸収波長が変化することが計算から明らかとなった。Fig.3に Al^{3+} を用いた際の吸収スペクトルを示す。

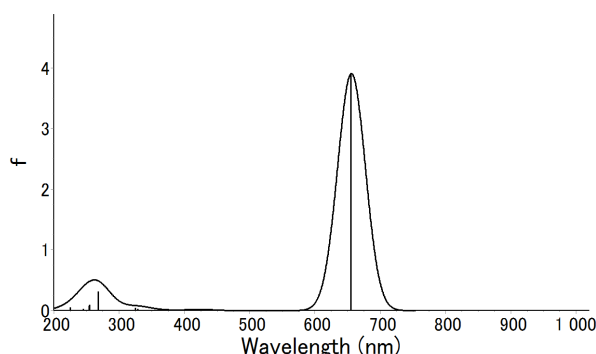


Fig. 3. Absorption wavelength of protonated β -carotene with $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_3]$.

【参考文献】

- [1] 河野芳海, 加藤恭嗣, 柴田雅史, 前田康久, 日本化学会第94春季年会, 2PA-142(2014).
- [2] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51-56. (2004)
- [3] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density-Functional Methods*, edited by D. P. Chong, (World Scientific, Singapore, 1995), p. 155.